

Institut für Strahlentechnologie der Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelrisikoprüfung Karlsruhe

Die Gesamt-Alpha-Aktivitätsbestimmung in Lebensmitteln

Von O. Frindik

Einleitung

Die Radioaktivität unserer Lebensmittel wird durch das wohlorganisierte Meßstellennetz in der BRD routinemäßig überwacht und die Ergebnisse dieser Überwachung werden jährlich veröffentlicht¹⁾. Im Vordergrund derartiger Untersuchungen standen bisher ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr und andere gamma- und betastrahlende Nuklide des „fallout“ von Atombomben-Testexplosionen. Die vermehrte Installierung kerntechnischer Anlagen in der BRD läßt auch eine verstärkte Umweltüberwachung auf Alphastrahler als wünschenswert erscheinen.

Der vorliegende Beitrag soll einen Überblick über den derzeitigen Gesamt-Alphaaktivitätspegel in den wichtigsten Lebensmitteln verschaffen. Derartige Meßwerte wurden in der BRD bisher fast nicht veröffentlicht.

Material und Methode

Handelsübliche Lebensmittel sowie tägliche Gesamtrationen von freiwilligen Versuchspersonen wurden bei 400° C Ofentemperatur verascht²⁾. Pflanzliches Material wurde, wie in Küchen üblich, gereinigt und der eßbare Anteil nach dem Wiegen ebenso verascht. Die Bodenproben wurden 4 Stunden lang bei 500° C behandelt. Die Veraschung ist zur Anreicherung des Mineralstoffgehaltes unumgänglich. Wenn nur getrocknet und anschließend vermahlen wird³⁾, bleiben die Mineralstoffe durch die noch vorhandene organische Matrix zu sehr verdünnt. Diese Methode ist nur dann sinnvoll, wenn auch solche Alphanuklide er-

faßt werden sollen, die in der Hitze flüchtig sind, und wenn höhere Aktivitäten erwartet werden, die auch ohne Veraschung gemessen werden können. Pflanzliches Material muß gewaschen werden, da an der Oberfläche haftender Staub und an unterirdischen Pflanzenteilen haftende Erde meist eine erheblich höhere Aktivität besitzen als die Pflanzenteile selbst und die Meßergebnisse so verfälscht werden können.

Die rohen Aschen wurden wegen der Abhängigkeit der Radioaktivitätsbestimmung von der Korngröße zerrieben und durch ein 0,315 mm-Sieb gegeben. Das gesiebte Material wurde in Zählchalen mit einer Fläche von 26,9 cm² in sättigungsdicker Schicht verteilt und im fensterlosen Methandurchflußzähler, Bauart FH 51, gemessen. Die Meßzeiten richten sich bei einem Untergrund von 1,4 bis 2,8 Imp/h nach allgemein gebräuchlichen Formeln^{4, 5)}. Als Nullwertpräparat diente eine sorgfältig dekontaminierte Hochdruckpolyäthylenscheibe in der Zählchale.

Die sättigungsdicke Schicht ist bei Alphastrahlen je nach Reichweite bzw. Energie bereits bei 5⁶⁾ oder sogar 1 mg/cm^{2, 7)} Asche erreicht. Da bei der Gesamt-Aphamesung in unendlicher Schichtdicke nur die spezifische Oberflächenaktivität gemessen wird, wurde eine Flächenbelegung von 30 bis 50 mg/cm² angewendet.

Die Eichung der Aktivitätsmessung wurde mit Hilfe der Additionsmethode vorgenommen. Diverse Aschen von Einzel-Lebensmitteln und von Gesamtnahrung wurden mit trägerfreier Plutonium-239-Eichlösung homogen vermischt, gut getrocknet und zerrieben. Pu-239 wurde gewählt, da

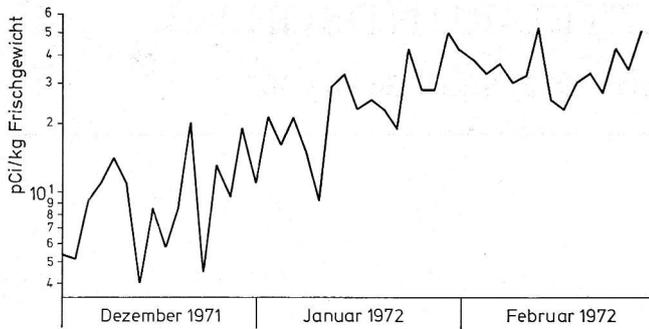


Abb. 1

Zeitlicher Verlauf der Gesamalphaktivität von Grünkohl (Berechnet aus der Ascheaktivität).

die sonst üblichen Uranstandards zu einer Kontamination des Zählerinnenraumes führen und da dieser fast monoenergetische (5,15 bis 5,10 MeV, insges. 100 %) und langlebige Alphastrahler ziemlich in der Mitte des Energiebereiches (4,0 bis 6,3 MeV) der in der 1. Strahlenschutzverordnung aufgeführten Alphastrahler liegt. Durch die Verwendung der Lebensmittelaschen für Eichzwecke entfällt eine Korrektur für die Aktivitätsbestimmung. Korrekturen, wie sie in verschiedenen Arbeiten vorgeschlagen werden^{4, 8)} sind wegen der unbekanntem Zusammensetzung der Lebensmittelaschen und der Alpha-Radionuklide hier nicht zu empfehlen. Die Bestimmung des Zählerwirkungsgrades, bis auf Kontrollmessungen, und die des Selbstabsorptionskoeffizienten ist nicht erforderlich. Durch die Additionseichung wurde ein ausreichend enges Bündel an Eichgeraden erhalten, dessen mittlere Steigung

$$m = \frac{A \pm f_A}{(B \pm f_B) - (P \pm f_P)} = 0,36 \pm 0,092 \text{ pCi} \cdot \text{h/g Asche} \quad (1)$$

betrug, wobei A die pro g Asche zugeführte Plutoniumaktivität in pCi (bei unseren Messungen z. B. 2,5 pCi/g

Asche), B die Bruttostundenimpulsrate des Plutonium-Asche-Standards (z. B. 14 Imp/h) und P die Bruttostundenimpulsrate (z. B. 7 Imp/h) derselben Asche vor der Zugabe von Pu-239 bedeuten. Die angegebene Streuung von 25 % beinhaltet alle erfaßbaren Fehler und liegt weit unter den Probenaktivitätsschwankungen. Die Aktivitätsberechnung vereinfacht sich somit auf

$$x = (0,36 \pm 0,092) [(P \pm f_P) - (U \pm f_U)] \text{ pCi/g Asche} \quad (2)$$

wobei U die Stundenimpulsrate des Untergrundes und f (mit Indices) die jeweilige Streuung bedeuten.

Eine pauschale Angabe der Nachweisgrenze kann bei niedrigen Aktivitäten wie in der vorliegenden Arbeit nicht gegeben werden. Im Einzelfall kann man durch Vergleich des verdoppelten Meßfehlers mit dem Mittelwert die Nachweisgrenze abschätzen. In vielen Fällen bleibt der Meßeffect unter der Nachweisgrenze.

Ergebnisse und Diskussion

Die in den Lebensmitteln vorkommenden Alphastrahler stammen zum allergrößten Teil aus den natürlichen Uran- und Thoriumzerfallsreihen. Das Vorkommen von Uran⁹⁻¹⁴), Thorium^{15, 16}), Radium¹⁷⁻²⁵), Radioblei²⁶⁻²⁹) und Polonium³⁰⁻³⁶) in Lebensmitteln, um nur die wichtigsten Glieder dieser Reihe zu nennen, ist wohl bekannt.

Anteilsmäßig ist Polonium-210 der Hauptträger der Alphastrahlenbelastung. Polonium-210³⁷⁻³⁹) ist je nach Veraschungsbedingungen bereits bei 100° C flüchtig und bei 900° C fast vollständig aus der Asche verschwunden. Der Verlust des Poloniums bei der Trockenveraschung (im Veraschungsgut werden bis zu 650° C erreicht) ist uns bewußt, jedoch ist im Hinblick auf die Ermittlung einer Kontamination von Lebensmitteln mit künstlichen Alphastrahlern Polonium von geringem Interesse. Andere Alphanuklide, insbeson-

Tabelle 1

Gesamt-Alphaaktivität von Einzellebensmittelaschen sowie daraus berechnete Aktivität pro kg Frischgewicht. Die Angaben stellen Einzelmesswerte mit der Standardabweichung, inklusive Meßfehler, nach Poisson dar.

Probe	Herkunft (Jahr)	Ascheaktivität in pCi/g ± Standardabw.	Aktivität in	
			$\frac{\text{g Asche}}{\text{kg Frischgew.}}$	pCi/kg Frischgew. ± Standardabw.
Rinderleber	Linkenheim (1973)	0,23 ± 0,16	32,8	7,5 ± 5,2
Rindfleisch	Linkenheim (1973)	0,73 ± 0,28	15,2	11,1 ± 4,3
Rindfleisch	Karlsruhe (1972)	0,26 ± 0,17	13,4	3,5 ± 2,3
Kartoffeln	Mindelaltheim (1971)	0,51 ± 0,22	6,38	3,3 ± 1,4
Kartoffeln	Hambach/Jülich (1971)	0,87 ± 0,36	9,90	8,6 ± 3,6
Kartoffeln	Michelbach/Aschaffenburg (1971)	0,40 ± 0,28	4,37	1,7 ± 1,2
Kartoffeln	Liedolsheim (1971)	0,58 ± 0,24	4,45	2,6 ± 1,1
Kartoffeln	Neunburg vorm Wald (1971)	0,52 ± 0,21	11,9	6,2 ± 2,5
Kartoffeln	Neunburg vorm Wald (1971)	0,73 ± 0,32	10,5	7,7 ± 3,4
Kartoffeln	Nüstenbach (1971)	0,03 ± 0,26	10,6	0,32 ± 2,8
Spargel	Liedolsheim (1972)	1,45 ± 0,44	5,77	8,4 ± 2,5
Weizen	Eggenstein (1971)	0,71 ± 0,32	16,3	11,6 ± 5,2
Weizen	Eggenstein (1972)	1,09 ± 0,32	13,9	15,1 ± 4,4
Äpfel	Eislingen (1971)	0,73 ± 0,27	3,06	2,2 ± 0,83
Äpfel	Nüstenbach (1971)	0,04 ± 0,23	3,48	0,14 ± 0,80
Äpfel	Liedolsheim (1971)	1,05 ± 0,38	2,88	3,0 ± 1,1
Äpfel	Landau/Pfalz (1972)	0,35 ± 0,18	2,96	1,04 ± 0,53

dere die Transurane, sind bei den Veraschungstemperaturen nicht flüchtig oder können auch mit anderen Methoden bestimmt werden.

Die in Lebensmitteln ermittelten Aktivitätswerte sind in der Tabelle 1 aufgeführt. Die Proben wurden sowohl in der Nähe von kerntechnischen Anlagen als auch in davon entfernten Gebieten gesammelt. Ein signifikant herausragender Wert ist nicht zu finden, vielmehr fügen sich die Ergebnisse in das Allgemeinbild der Literaturangaben^{3, 40, 41)} ein. Um Zusammenhänge zwischen der Aktivität von Böden und auf diesen Böden wachsenden Pflanzen zu finden, wurden Vergleichsmessungen durchgeführt. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt und gestatten folgende Rückschlüsse:

1. Die Parallelität zwischen Produkt- und Bodenaschenaktivität ist offensichtlich.
2. Die Alphaaktivität von Kiefernadeln ist im Kernforschungszentrum (KFZ Leopoldshafen) nicht höher als in weiter entfernten Orten (Karlsdorf 8 km, Hockenheim 30 km, Bad Bergzabern 35 km).
3. Die Alphaaktivität von 1 g veraschtem Erdboden entspricht, zumindest in den untersuchten Proben aus der Rheinebene bei Karlsruhe, etwa der Ascheaktivität von 1 kg Lebensmitteln. Dies bedeutet, daß 1 g Bodestaub die Alphaaktivität von 1 kg gereinigtem Gemüse verdoppeln kann.

Um die Abhängigkeit der Alphaaktivität vom Alter einer Gemüsepflanze zu verfolgen, wurde Grünkohl vom gleichen Feld täglich geerntet und untersucht. Die winterliche Testzeit vom 1. 12. 1971 bis 29. 2. 1972 wurde wegen der stark gedrosselten physiologischen Tätigkeit der Pflanze gewählt. Der dabei gewonnene Aktivitätsverlauf ist in der Abbildung 1 dargestellt. In dem Testzeitraum ist die mittlere Aktivität von ca. 7 pCi/kg im Dezember auf ca. 35 pCi/kg in der zweiten Februarhälfte gestiegen. Die Bodenaktivität und deren Relation zum Bewuchs einerseits und die gekräuselte Blattform des Grünkohls andererseits läßt eine im wesentlichen durch Bodestaub verursachte Kontamination der Pflanze vermuten. Durch das küchenmäßige Waschen wurde der über einen längeren Zeitraum akkumulierte Staub anscheinend nicht vollständig entfernt.

Um die vom Menschen täglich über die Nahrung aufgenommene Alphaaktivität zu ermitteln, wurde von vier Testpersonen (A—D) über jeweils sieben Tage die Gesamtnahrung einschließlich der Getränke gesammelt und über die Aschen die Aktivität jeder Tagesration bestimmt. Die Probenahme geschah in der Weise, daß ein genaues Doppel der verzehrten Mengen abgewogen und zur Analyse aufbewahrt wurde. Die bereits pro Person gemittelten Ergebnisse sind in der Ta-

Tabelle 2

Gesamtalphaaktivität von biologischen Proben, gegenübergestellt der Bodenaktivität des Probenahmeortes. Die Angaben stellen Einzelmeßwerte mit der Standardabweichung, inklusive Meßfehler, nach Poisson dar.

Biologische Proben					Erdboden des Probenahmeortes der biologischen Proben		
Probe	Herkunft (Jahr)	Ascheaktivität in pCi/g ± Standardabw.	$\frac{\text{g Asche}}{\text{kg Frischgew.}}$	Aktivität in pCi/kg Frischgew. ± Standardabw.	Aktivität in pCi/g „Asche“ (500° C)	$\frac{\text{g „Asche“}}{\text{kg Trockenerde}}$	Aktivität in nCi/kg Trockenerde
Mischbewuchs	Menzenschwand (1972)	145 ± 37,2	24,5	3550 ± 910	66,6 ± 17,2	965	64 ± 17
Kiefernadeln	Bad Bergzabern (1972)	13,6 ± 3,58	25,5	370 ± 91	16,3 ± 4,30	928	15 ± 4,0
Kiefernadeln	Hockenheim (1972)	10,1 ± 2,67	18,9	190 ± 50	7,49 ± 2,01	943	7,1 ± 1,9
Kiefernadeln	Karlsdorf (1972)	5,87 ± 1,65	19,6	120 ± 32	22,0 ± 5,81	893	20 ± 5,2
Kiefernadeln	Leopoldshafen KFZ (1972)	9,02 ± 2,35	9,2	83 ± 22	16,2 ± 4,26	912	15 ± 3,9
Kiefernadeln	Leopoldshafen KFZ (1971)	10,6 ± 2,84	16,4	170 ± 47	16,2 ± 4,26	912	15 ± 3,9
Gras (Rasen)	Leopoldshafen KFZ (1971)	9,09 ± 2,35	25,4	230 ± 60	16,2 ± 4,26	912	15 ± 3,9
Gras (Rasen)	Leopoldshafen KFZ (1971)	3,33 ± 0,927	24,6	82 ± 23	16,2 ± 4,26	912	15 ± 3,9
Gras (Rasen)	Bellheim (1971)	5,60 ± 1,50	25,0	140 ± 38			
Rinderblut	Rockenhausen (1973)	0,047 ± 0,18	13,1	0,6 ± 2,3			
Rinderblut	Karlsruhe (1972)	0,38 ± 0,19	13,6	5,1 ± 2,6			
Tabak-Trockensubstanz	Staffort (1971)	3,35 ± 0,91	238	800 ± 210			

Tabelle 3

Pro Tag (d.) und Person (p.) aufgenommene Gesamtnahrung (mit Getränken) und Gesamt-Alphaaktivität der Aschen. Die Probenahme von den vier Testpersonen (A—D) erfolgte täglich über sieben Tage.
(*) nach log-Transformation berechnete Werte.

Bezeichnung	Gesamtaufnahme (mit Getränken) in kg/d.p.		Aschemenge in g/d.p.		Ascheaktivität in pCi/g				Gesamtascheaktivität in pCi/d.p.		
	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.	Einzelwerte		mittl. Meßfehler	Mittelwert Streuung	mittl. Meßfehler
							maximal (Stand.-Abw.)	minimal (Stand.-Abw.)			
A	2,74	± 0,48	58,2	± 25,5	0,58	± 0,22	0,83 (± 0,29)	0,20 (± 0,12)	± 0,090	34 (± 20)	± 5,2
B	2,58	± 0,60	27,8	± 6,8	0,62	± 0,40	1,2 (± 0,36)	0,18 (± 0,15)	± 0,094	17 (± 12)	± 2,6
C	2,18	± 0,62	21,3	± 4,4	0,36	± 0,45	1,30 (± 0,40)	0,00 (± 0,09)	± 0,079	7,7 (± 9,7)	± 1,7
D	2,03	± 0,25	21,1	± 2,3	0,32	± 0,17	0,53 (± 0,21)	0,04 (± 0,14)	± 0,066	6,8 (± 3,7)	± 1,4
Gesamtmittel	2,32*	+ 0,62* — 0,49*	28,1*	+ 17,5* — 10,8*	0,47	± 0,34	1,30 (± 0,40)	0,00 (± 0,09)	± 0,041	13,2* (+ 12,6)* (— 10,8)*	± 1,2

belle 3 dargestellt. Die Mittelwerte sind aus den jeweiligen Tageswerten berechnet worden. Die mit (*) gekennzeichneten Werte sind wegen der unsymmetrischen Verteilung nach der logarithmischen Transformation berechnet worden, ebenso die dazugehörigen Standardabweichungen.

Aus den Untersuchungen ergab sich damit, daß die Gesamt-Alphaaktivität der wichtigsten Einzellebensmittelaschen im Mittel $0,60 \pm 0,38$ pCi/g, die der Gesamtnahrung mit Getränken $0,47 \pm 0,34$ pCi/g beträgt. Aus der Ascheaktivität wurde die auf das kg Frischgewicht (eßbarer Anteil) bezogene Aktivität von Einzellebensmitteln berechnet. Sie beträgt im Mittel $5,5 \pm 4,4$ pCi. 1 kg Gesamtnahrung enthält im Mittel $5,7 \pm 5,0$ pCi. In der Rheinebene bei Karlsruhe beträgt das Aktivitätsverhältnis von 1 g veraschtem Erdboden zu 1 g Lebensmittelasche im Mittel $15,5/0,74 = 21$. Ein erhöhter Alphaaktivitätspegel von biologischen Proben aus der Nähe von kerntechnischen Anlagen war nicht festzustellen. Durch regelmäßige Wiederholung derartiger Messungen wird sich feststellen lassen, ob die Alphaaktivität von biologischem Material, das aus der Nähe kerntechnischer Anlagen stammt, zunimmt.

Zusammenfassung

Die Gesamt-Alphaaktivität von Lebensmitteln wurde über die Aktivität der Aschen dieser Lebensmittel ermittelt. In Einzellebensmitteln und in Gesamtnahrung wurde eine Alphaaktivität von 5 bis 6 pCi/kg gefunden. Veraschte Bodenproben aus der Karlsruher Rheinebene wiesen im Mittel um den Faktor 21 höhere Aktivitäten als Lebensmittelaschen entsprechender Herkunft auf. Ein erhöhter Alphaaktivitätspegel von biologischen Proben aus der Nähe kerntechnischer Anlagen war nicht festzustellen.

Summary

The total alpha activity of foodstuffs was determined from the activity of the ashes. In individual foodstuffs and in complete daily rations an alpha activity of 5 to 6 pCi/kg was found. Ashed soil samples from the Rhine valley near Karlsruhe in the average gave higher activities

by a factor of 21 than ashes of food from the same region. No increase of alpha activity was found in biological samples near nuclear installations.

Résumé

On a déterminé l'activité alpha globale de produits alimentaires à partir de l'activité des cendres de ces produits alimentaires. Dans certains produits alimentaires et dans des rations journalières complètes, on a trouvé une activité alpha de 5 à 6 pCi/kg. Des échantillons de terre réduite en cendres, provenant de la plaine rhénane aux environs de Karlsruhe, ont présenté des activités supérieures en moyenne d'un facteur 21 à celles des cendres de produits alimentaires provenant de la même région. On n'a pas décelé de niveau d'activité alpha supérieur dans les échantillons biologiques recueillis au voisinage d'installations nucléaires.

LITERATUR

- 1) Schriftenreihe „Umweltradioaktivität und Strahlenbelastung“, erscheint jährlich, Herausgeber: Der Bundesminister für Bildung und Wissenschaft, Vertrieb: Gersbach & Sohn Verlag, München.
- 2) Boppel, B., *analyt. Chem.*, im Druck.
- 3) Copp, J. J., *Radiol. Health Data Rep.* **12**, 119 (1971).
- 4) Int. Com. Rad. Units and Measurements, Washington, Measurement of Low-level Radioactivity, Report ICRU-22 (1972).
- 5) Plesch, R., *Atompraxis* **7**, 300 (1961).
- 6) Healy, J. W., *Trans. Nucl. Sci. NS-19*, 219, CONF-711111 (1972).
- 7) Harley, J. H. *Editor*, Manual of Standard Procedures, Report NYO-4700 (1970).
- 8) Haberer, K. und N. Preka, *Kerntechnik* **9**, 65 (1967).
- 9) Hamilton, E. I., *Health Physics* **22**, 149 (1972).
- 10) Huffman, C. Jr. und L. B. Riley, *U.S. Geol. Surv., Prof. Pap.* **700-B**, 181 (1970).
- 11) Novikov, Ju. V. und L. N. Abramova, *Gig. Sanit.* **1969** (9), 71.
- 12) Nozaki, T., M. Ichikawa, T. Sasuga und M. Inarida, *J. Radioanal. Chem.* **6** (1), 33 (1970).
- 13) Rezanov, I. I., *Vopr. Pitan.* **28** (2), 87 (1969).
- 14) Welford, G. A. und R. Baird, *Health Physics* **13**, 1321 (1967).
- 15) Sanderson, C. G., *Health Physics* **16**, 747 (1969).
- 16) D'Souza, T. J. und K. B. Mistry, *Radiat. Bot.* **10**, 293 (1970).
- 17) Belova, R. S. und Z. P. Lun'kina, *Gig. Sanit.* **1967** (6), 48.
- 18) Harley, J. H., *Symp. on the biological implications of the nuclear age*, Livermore, Calif., 5.—7. 3. 1969, 189 (CONF-690 303).
- 19) De Bortoli, M. und P. Gaglione, *Health Physics* **22**, 43 (1972).
- 20) Holtzman, R. B., *Symp. on Radioecology*, Ann Arbor, Mich., 15.—17. 5. 1967, 535 (CONF-670 503).
- 21) Kuroda, T., *Igaku To Seibutsugaku* **67**, 31 (1968).
- 22) Morse, R. S. und G. A. Welford, *Health Physics* **21**, 53 (1971).
- 23) Shleien, B., *Radiol. Health Data and Rep.* **10**, 547 (1969).

- 24) Smith, K. A., und E. R. Mercer, *J. Radioanal. Chem.* **5**, 303 (1970).
- 25) Szy, D. und A. Urban, *Mikrochim. Acta (Wien)* **1971**, 131.
- 26) Jaworowski, Z., *At. Energy Rev.* **7**, 3 (1969).
- 27) Langford, J. C., *Analytic. Chem.* **41**, 1716 (1969).
- 28) Magno, P. J., R. P. Groulx und J. C. Apidianakis, *Health Physics* **18**, 383 (1970).
- 29) Miettinen, J. K., Report COO-3011-1, Pap. 49.
- 30) Berger, K. C., W. H. Erhardt und C. W. Francis, *Science* **150**, 1738 (1965).
- 31) Ermolaeva-Makovskaya, A. P., L. A. Pertsov und D. K. Popov, *Metody Radioekol. Issled.* **1971**, 182.
- 32) Kozlova, M. V., I. P. Korenkov, Yu. V. Novikov und Mitarb., *Gig. Sanit.* **1971** (4), 44.
- 33) Sansoni, B., und W. Kracke, GSF-Bericht S 139 (1971).
- 34) Beasley, T. M., C. L. Osterberg und Y. M. Jones, *Nature* **221**, 1207 (1969).
- 35) Glöbel, B., H. Muth und E. Oberhausen, *Strahlentherapie* **131**, 318 (1966).
- 36) Hill, C. R., *Health Physics* **8**, 17 (1962).
- 37) Cleary, J. J. und E. I. Hamilton, *Analyst* **93**, 235 (1968).
- 38) Martin, A. und R. L. Blanchard, *Analyst* **94**, 441 (1969).
- 39) Strohal, P., S. Lulić und O. Jelisavčić, *Analyst* **94**, 678 (1969).
- 40) Chute, J. H., R. A. Clapp und J. P. Quirk, *J. Roy. Soc. West. Aust.* **53**, 37 (1970).
- 41) Cherry, R. D., M. M. Shay und L. V. Shannon, *Nature* **228**, 1002 (1970).